

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                    2 0 0 1 年    5 月 3 1 日  
Date of Application:

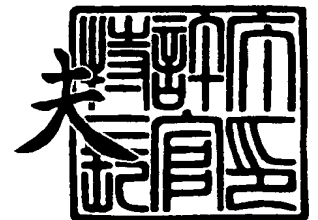
出 願 番 号                    特 願 2 0 0 1 - 1 6 5 2 4 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                    [ J P 2 0 0 1 - 1 6 5 2 4 9 ]

出      願      人  
Applicant(s):                    日本電子株式会社  
                                      新日本石油株式会社

2 0 0 4 年    1 月    6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 8 6 6 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 01-0622

【提出日】 平成13年 5月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 9/058

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 1 号 興亜石油株式会社内

    【氏名】 田野 保

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 1 号 興亜石油株式会社内

    【氏名】 大山 隆

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都昭島市武蔵野三丁目 1 番 2 号 日本電子株式会社内

    【氏名】 最上 明矩

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都昭島市武蔵野三丁目 1 番 2 号 日本電子株式会社内

    【氏名】 竹内 誠

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都港区西新橋一丁目 3 番 1 2 号 日石三菱株式会社 技術開発部内

    【氏名】 小林 拡

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日石三菱株式会社 中央技術研究所内

    【氏名】 久手 幸徳

## 【特許出願人】

【識別番号】 000162928

【氏名又は名称】 興亜石油株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】 000004271

【氏名又は名称】 日本電子株式会社

## 【特許出願人】

【識別番号】 000004444

【氏名又は名称】 日石三菱株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100088155

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100092657

【弁理士】

【氏名又は名称】 寺崎 史朗

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100107191

【弁理士】

【氏名又は名称】 長濱 範明

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014708

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物及びその製造方法並びに電気二重層キャパシタ及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含有しており、賦活処理を施されることにより電気二重層キャパシタ用炭素材料となる前記電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物であって、

ASTMD-409-71規定の粉碎強度指数 H G I が 50 以上であり、

X線回折法により求められる前記微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  が  $0.343\text{ nm}$  以下であり、かつ、

X線回折法により求められる前記微結晶炭素の結晶子の大きさ  $L_{c002}$  が  $3.0\text{ nm}$  以下であること、を特徴とする電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物。

【請求項 2】 前記原料組成物の内部には微細クラックが形成されており、水銀圧入法により前記微細クラックを細孔と仮定してその細孔径と細孔容積を求めた場合に、前記細孔径  $0.1 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$  に相当する大きさを有する前記微細クラックの前記細孔容積が  $0.15 \sim 0.40\text{ mL/g}$  となること、を特徴とする請求項 1 に記載の電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物。

【請求項 3】 黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含有しており、賦活処理を施されることにより電気二重層キャパシタ用炭素材料となる前記電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物の製造方法であって、

黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含む原料炭を出発原料として準備する原料炭準備工程と、

前記原料炭を不活性ガス雰囲気下、 $600 \sim 900\text{ }^{\circ}\text{C}$  の温度で加熱し、その後  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下に冷却する熱処理工程と、を有しており、

前記原料炭準備工程において使用する原料炭は、X線回折法により求められる前記微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  が  $0.34 \sim 0.35\text{ nm}$  であり、格子面  $002$  に対応する X線回折ピークの積分強度が黒鉛の  $10\%$  以上であり、かつ、不活

性ガス雰囲気下、2800℃の温度で加熱した場合の加熱後に得られる炭中の微結晶炭素の層間距離 $d_{002}$ が0.337 nm以下となるとともに、該微結晶炭素の結晶子の大きさ $L_{a110}$ が80 nm以上となること、  
を特徴とする電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物の製造方法。

【請求項4】 前記熱処理工程後に得られる前記原料組成物について、ASTM D-409-71規定の粉砕強度指数HGIが50以上となり、前記微結晶炭素の層間距離 $d_{002}$ が0.343 nm以下となり、かつ、前記微結晶炭素の結晶子の大きさ $L_{c002}$ が3.0 nm以下となるように調節すること、  
を特徴とする請求項3に記載の電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物の製造方法。

【請求項5】 黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含有する炭素材料を主成分とする炭素電極を用いたアノード及びカソードを有しており、前記アノードと前記カソードとが電解液を介して配置された電気二重層キャパシタであって、

前記炭素材料は請求項1又は2に記載の原料組成物を賦活処理することにより得られる材料であり、

前記炭素材料の窒素ガス吸着法により求められる比表面積が300 m<sup>2</sup>/g以下であり、かつ、

前記炭素材料の前記微結晶炭素の層間距離 $d_{002}$ が0.360～0.380 nmであること、  
を特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項6】 前記炭素材料の内部には微細クラックが形成されており、  
水銀圧入法により前記炭素材料の前記微細クラックを細孔と仮定してその細孔径と細孔容積を求めた場合に、前記細孔径0.1～10 μmに相当する大きさを有する前記炭素材料の前記微細クラックの前記細孔容積が0.15～0.40 mL/gとなること、  
を特徴とする請求項5に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項7】 黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含有する炭素材料を主成分とする炭素電極を用いたアノード及びカソードを有しており、前記

アノードと前記カソードとが電解液を介して配置された電気二重層キャパシタの製造方法であって、

黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含有する原料炭を前記炭素材料の出発原料として準備する原料炭準備工程と、

前記原料炭を不活性ガス雰囲気下、600～900℃の温度で加熱し、その後100℃以下に冷却することにより前記炭素材料の原料組成物を得る熱処理工程と、

前記前記炭素材料の原料組成物を賦活処理することにより前記炭素原料を得る賦活処理工程と、  
を有しており、

前記原料炭準備工程において使用する原料炭は、X線回折法により求められる前記微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  が 0.34～0.35 nm であり、格子面 002 に対応する X 線回折ピークの積分強度が黒鉛の 10% 以上であり、かつ、不活性ガス雰囲気下、2800℃の温度で加熱した場合の加熱後に得られる炭中の微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  が 0.337 nm 以下となるとともに、該微結晶炭素の結晶子の大きさ  $L_{a110}$  が 80 nm 以上となること、  
を特徴とする電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項 8】 前記熱処理工程後に得られる前記原料組成物について、ASTM D-409-71 規定の粉砕強度指数 HGI が 50 以上となり、前記微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  が 0.343 nm 以下となり、かつ、前記微結晶炭素の結晶子の大きさ  $L_{c002}$  が 3.0 nm 以下となるように調節すること、  
を特徴とする請求項 7 に記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項 9】 前記賦活処理工程後に得られる前記炭素材料の窒素ガス吸着法により求められる比表面積が  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であり、かつ、

前記炭素材料の前記微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  が 0.360～0.380 nm であること、

を特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項 10】 前記賦活処理工程後に得られる前記炭素材料の内部には微細クラックが形成されており、

水銀圧入法により前記炭素材料の前記微細クラックを細孔と仮定してその細孔径と細孔容積を求めた場合に、前記細孔径  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  に相当する大きさを有する前記炭素材料の前記微細クラックの前記細孔容積が  $0.15 \sim 0.40 \text{ mL/g}$  となること、

を特徴とする請求項 7～9 の何れかに記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物及びその製造方法並びに電気二重層キャパシタ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、電気二重層キャパシタの静電容量は、電気二重層キャパシタを構成するアノード及びカソードとして備えられている分極性電極（炭素電極等）の表面積にほぼ比例するとの考え方から、分極性電極として炭素電極を使用する場合には、静電容量を大きくするために炭素電極用の炭素材料の表面積を増大させるための様々な検討がなされてきた。

【0003】

例えば、炭素電極用の炭素材料としては、従来より、活性炭が用いられてきた。この活性炭の比表面積を大きくする方法としては、例えば、 $600^\circ\text{C}$  以下の温度で原料となる炭素材料（以下、原料炭という）を炭化し、その後、得られた炭化後の中間生成物（以下、原料組成物という）に賦活処理を施す方法が知られている。

【0004】

この賦活処理としては、例えば、原料組成物を水蒸気、二酸化炭素等の雰囲気中で  $600 \sim 1000^\circ\text{C}$  に加熱するか、又は、原料組成物に塩化亜鉛、水酸化カリウム等を混合して不活性ガス雰囲気下で加熱すること等が知られている。この賦活処理の過程において、活性炭となる材料の表面には吸着に適した多数の細孔が形成され、その結果活性炭の比表面積が増加する。このようにして製造された活性

炭の比表面積は、窒素ガス吸着法（BET法）で測定した場合、例えば、1000～2500 m<sup>2</sup>/g 程度になる。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、電気二重層キャパシタを構成する炭素電極用の炭素材料の表面積を増大させることにより電気二重層キャパシタの静電容量を増大させる方法には限界があった。この大きな要因の一つとしては、前述の原料組成物を賦活処理することにより原料組成物の単位体積当たりの表面積が低下してしまうことがあげられる。

#### 【0006】

これに対して、特開平11-317333号公報には、窒素ガス吸着法により求められる比表面積が小さいにもかかわらず、層間距離  $d_{002}$  が 0.365～0.385 nm である層状結晶構造を有する微結晶炭素を有する炭素電極用の炭素材料を使用することにより静電容量を従来のものの静電容量に対して約40%程度向上させた電気二重層コンデンサ（電気二重層キャパシタ）用炭素材料及び電気二重層コンデンサ（電気二重層キャパシタ）が提案されている。

#### 【0007】

しかしながら、本発明者らは、特開平11-317333号公報に記載の電気二重層コンデンサ（電気二重層キャパシタ）であっても、十分な静電容量及びエネルギー密度が得られておらず未だ不十分であることを見出した。

#### 【0008】

本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、電気二重層キャパシタの静電容量及びエネルギー密度を確実に向上させることができる電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物及びその製造方法並びに高い静電容量及びエネルギー密度を有する電気二重層キャパシタ及びその製造方法を提供することを目的としている。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、炭素電極の構成



材料となる炭素材料の賦活処理前の状態の物質である原料組成物の構造と物性とを所定の条件を満たすように規定することにより、該原料組成物を賦活処理した後に得られる炭素材料から製造される炭素電極を備えた電気二重層キャパシタの静電容量及びエネルギー密度を十分かつ確実に向上させることができることを見出し、本発明に到達した。

#### 【0010】

すなわち、本発明は、黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含有しており、賦活処理を施されることにより電気二重層キャパシタ用炭素材料となる電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物であって、

ASTMD-409-71規定の粉砕強度指数HGIが50以上であり、

X線回折法により求められる微結晶炭素の層間距離 $d_{002}$ が $0.343\text{ nm}$ 以下であり、かつ、

X線回折法により求められる微結晶炭素の結晶子の大きさ $L_{c002}$ が $3.0\text{ nm}$ 以下であること、

を特徴とする電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物を提供する。

#### 【0011】

上記のASTMD-409-71規定の粉砕強度指数HGIの条件と、微結晶炭素の層間距離 $d_{002}$ の条件と、微結晶炭素の結晶子の大きさ $L_{c002}$ の条件とを同時に満たす規定された構造と物性を有する本発明の原料組成物によれば、後述する窒素ガス吸着法により求められる比表面積の条件( $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下)と、微結晶炭素の層間距離 $d_{002}$ の条件( $0.360\sim 0.380\text{ nm}$ )を同時に満たす炭素材料を容易かつ確実に再現性よく製造することができる。この炭素材料は、炭素電極の構成材料として用いられた場合、微結晶炭素中の複数の炭素層の面が電気二重層の形成される界面として効果的に機能する。その結果、本発明の原料組成物を用いて製造された炭素電極を電気二重層キャパシタに備えることにより、電気二重層キャパシタの静電容量及びエネルギー密度を十分に向上させることができる。

#### 【0012】

ここで、本明細書において、「X線回折法により求められる微結晶炭素の層間

距離  $d_{002}$ 」及び「X線回折法により求められる微結晶炭素の結晶子の大きさ  $L_{c\ 002}$ 」とは、本発明者らが見出した以下の事実により、構造が明確な黒鉛を基準として測定されるデータを示す。

#### 【0013】

なお、本発明において試料の粉末X線回折法による構造解析を行う手順は以下に示すように行った。すなわち、試料粉末（原料組成物、後述の原料炭又は後述の炭素材料）を試料ホルダーに充填し、グラファイトモノクロメーターにより単色化した  $Cu\ K\ \alpha$  線を線源としX線回折図形を得る。この回折図形のピーク位置は重心法（回折線の重心位置を求め、これに対応する  $2\ \theta$  値でピークの位置をもとめる方法）により求め、標準物質用高純度シリコン粉末の（111）面の回折ピークを用いて補正する。そして、 $Cu\ K\ \alpha$  線の波長を  $0.15418\text{ nm}$  とし、下記式（1）で表される  $Bragg$  の公式により微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  を計算する。そして、試料中の黒鉛構造の形成の有無は、例えば、試料の粉末X線回折パターンにおいて  $2\ \theta$  が約  $25^\circ$  付近に明白なピークを持つことにより確認することができる。

$$d_{002} = \lambda / (2 \sin \theta) \cdots (1)$$

#### 【0014】

すなわち、黒鉛はいわゆるベンゼン環状の平面網目構造を有する層を複数積層した構造を有しており、粉末X線回折による測定において、 $C_{002}$  に基づく回折ピークが層間距離  $d_{002} = 0.335\text{ nm}$  に鋭く尖鋭なピーク（ $2\ \theta$  が約  $25^\circ$  付近）として観測される。一方、本発明者らにより、本発明の原料組成物は黒鉛に比べればかなりブロードではあるが  $C_{002}$  に基づく回折ピークが  $d_{002} = 0.343\text{ nm}$  以下に積分強度としては高い強度で観測されることが確認された。

#### 【0015】

また、本発明者らにより、後述する本発明の原料組成物を賦活処理して得られる炭素材料は黒鉛に比べればかなりブロードではあるが  $C_{002}$  に基づく回折ピークが  $d_{002} = 0.360\text{ nm} \sim 0.380\text{ nm}$  に積分強度としては高い強度で観測されることが確認された。更に、本発明者らにより、後述する本発明の原料組成物の原料となる原料炭は黒鉛に比べればかなりブロードではあるが  $C_{002}$  に基

づく回折ピークが  $d_{002} = 0.34 \text{ nm} \sim 0.35 \text{ nm}$  に積分強度としては高い強度で観測されることが確認された。

#### 【0016】

これに対して、従来の電気二重層コンデンサに用いられる活性炭では、 $C_{002}$  に該当する回折ピークは一般に少なく鮮明には認められず、多少存在していると仮定して算出される層間距離  $d_{002}$  は  $0.40 \text{ nm}$  以上と非常に大きくなる。このように層間距離  $d_{002}$  が  $0.40 \text{ nm}$  以上と非常に大きい場合には、十分な電気二重層キャパシタ性能が得られない。

#### 【0017】

このことから、本発明の原料組成物、後述する該原料組成物を賦活処理して得られる炭素材料、及び、後述する該原料組成物の原料となる原料炭は何れも「黒鉛類似の微結晶炭素の結晶子」を含有することが確認された。そして、本発明者らにより、本発明の原料組成物に含有される黒鉛類似の微結晶炭素の結晶子の大きさ  $L_{c002}$  は  $3.0 \text{ nm}$  以下であることが見出された。

#### 【0018】

また、本明細書において、「ASTM D-409-71 規定の粉砕強度指数 HGI (Hardgrobe Grindability Index)」とは、所定の試料を試験機で粉砕した後、所定のふるいでふるい分け、ふるい下の質量をはかり、下記実験式 (2) によって求めた値である。

$$HGI = 13 + 6.93 \times (\text{ふるい下の質量}) \dots (2)$$

#### 【0019】

本発明の原料組成物において、この ASTM D-409-71 規定の粉砕強度指数 HGI が 50 未満となると、後に原料組成物を賦活する工程において、電気二重層を形成するための炭素層間がひろがらなくなる。なお、上記と同様の観点から、ASTM D-409-71 規定の粉砕強度指数 HGI は 50 ～ 80 であることがより好ましい。

#### 【0020】

また、本発明の原料組成物において、X線回折法により求められる微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  が  $0.343 \text{ nm}$  を超えると、後に原料組成物を賦活する工程において、層間距離  $d_{002}$  を  $0.36 \sim 0.38 \text{ nm}$  とすることができなくなる

。なお、上記と同様の観点から、微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  は  $0.340 \sim 0.343$  nm であることがより好ましい。

#### 【0021】

更に、本発明の原料組成物において、X線回折法により求められる微結晶炭素の結晶子の大きさ  $L_{c002}$  が  $3.0$  nm を超えると、十分な電気二重層キャパシタ性能が得られない。なお、上記と同様の観点から、微結晶炭素の結晶子の大きさ  $L_{c002}$  は  $1.5 \sim 3.0$  であることがより好ましい。

#### 【0022】

また、本発明は、黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含有しており、賦活処理を施されることにより電気二重層キャパシタ用炭素材料となる電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物の製造方法であって、

黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含む原料炭を出発原料として準備する原料炭準備工程と、

原料炭を不活性ガス雰囲気下、 $600 \sim 900$  °C の温度で加熱し、その後  $100$  °C 以下に冷却する熱処理工程と、  
を有しており、

原料炭準備工程において使用する原料炭は、X線回折法により求められる微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  が  $0.34 \sim 0.35$  nm であり、格子面  $002$  に対応するX線回折ピークの積分強度が黒鉛の  $10\%$  以上であり、かつ、不活性ガス雰囲気下、 $2800$  °C の温度で加熱した場合の加熱後に得られる炭中の微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  が  $0.337$  nm 以下となるとともに、該微結晶炭素の結晶子の大きさ  $L_{a110}$  が  $80$  nm 以上となること、  
を特徴とする電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物の製造方法を提供する。

#### 【0023】

上記の条件を満たす原料炭はきわめて高い易黒鉛化性を有する。そのため、上記の条件を満たす原料炭を出発原料として用い、上記の熱処理工程における条件のもとで原料炭の加熱と冷却を行うことにより、前述の本発明の電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物を容易かつ確実に調製することができる。

## 【0 0 2 4】

原料炭を熱処理工程において原料炭を 6 0 0 ～ 9 0 0 ℃ に加熱すると、原料炭の内部からの揮発成分の脱離が進行するとともに微結晶炭素の再配列が進行する。そのため、得られる原料組成物中の微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  が徐々に小さくなって最小値となる。

## 【0 0 2 5】

更に、この熱処理工程における加熱条件のもとでは、原料炭中に含まれる微結晶炭素は大きく成長するには至らない。その一方で、原料炭中の微結晶となっていない炭素からなる部分は加熱により再配列し新たに微結晶炭素となる。そのため、得られる原料組成物中の微結晶炭素の結晶子の大きさ  $L_{c002}$  は、全体として小さくなり最小値となる。

## 【0 0 2 6】

その結果、層間距離  $d_{002}$  が 0. 3 4 3 nm 以下と小さく、結晶子の大きさ  $L_{c002}$  も 3. 0 nm 以下と小さい原料組成物を得ることができる。すなわち、単位容積に占める微結晶炭素の炭素層面の数が多い原料組成物を得ることができる。

## 【0 0 2 7】

また、原料炭は、熱処理工程において 6 0 0 ～ 9 0 0 ℃ の温度で加熱されることで、ASTMD-409-71 規定の粉砕強度指数 H G I が 5 0 以上と弱くなる。そして、この温度条件での加熱とそれに続く 1 0 0 ℃ 以下の温度へ冷却する過程で原料炭には熱的衝撃が与えられ、後述の水銀圧入法を用いて測定されるデータに基づく条件を満たす微細クラック（後述の図 1 参照）が容易に生成し易くなる。

## 【0 0 2 8】

ここで、本明細書において、「不活性ガス雰囲気」とは、不活性ガス又は窒素ガス等のガスを主成分として構成された原料炭の外部の雰囲気であり、化学的に安定な原料炭の外部の雰囲気（特に酸化反応に対して安定な外部の雰囲気）を示す。

## 【0 0 2 9】

また、熱処理工程における加熱温度が 6 0 0 ℃ 未満となると、最終的に得られ

る原料組成物について、ASTMD-409-71規定の粉碎強度指数 H G I が 5 0 未満となり、層間距離  $d_{002}$  が 0. 3 4 3 nm を超えてしまい、結晶子の大きさ  $L_{c002}$  も 3. 0 nm を超えてしまい、十分な電気二重層キャパシタ性能が得られなくなる。一方、熱処理工程における加熱温度が 9 0 0 °C を超えると、この場合にも最終的に得られる原料組成物について、ASTMD-409-71規定の粉碎強度指数 H G I が 5 0 未満となり、層間距離  $d_{002}$  が 0. 3 4 3 nm を超えてしまい、結晶子の大きさ  $L_{c002}$  も 3. 0 nm を超えてしまい、十分な電気二重層キャパシタ性能が得られなくなる。

#### 【0 0 3 0】

なお、上記と同様の観点から熱処理工程における加熱温度は 7 0 0 ~ 8 0 0 °C であることが好ましい。更に、熱処理工程における冷却温度が 1 0 0 °C を超えると、最終的に得られる原料組成物において微細クラックが十分に発現しなくなる。

#### 【0 0 3 1】

また、本明細書において、「格子面 0 0 2 に対応する X 線回折ピークの積分強度が黒鉛の 1 0 % 以上」とは、原料炭の格子面 0 0 2 に対応する X 線回折ピークの積分強度  $I_1$  と黒鉛の格子面 0 0 2 に対応する X 線回折ピークの積分強度  $I_2$  とが下記式 (3) で表される条件を満たすことである。

$$(I_1 / I_2) \times 100 \geq 10 \cdots (3)$$

#### 【0 0 3 2】

更に、本発明は、黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含有する炭素材料を主成分とする炭素電極を用いたアノード及びカソードを有しており、アノードとカソードとが電解液を介して配置された電気二重層キャパシタであって、炭素材料は前述の本発明の原料組成物を賦活処理することにより得られる材料であり、

炭素材料の窒素ガス吸着法により求められる比表面積が  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であり、かつ、

炭素材料の微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  が 0. 3 6 0 ~ 0. 3 8 0 nm であること、

を特徴とする電気二重層キャパシタを提供する。

#### 【0033】

上記の本発明の電気二重層キャパシタは、その炭素電極の構成材料である炭素材料に含まれる黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素の一つ一つの炭素層面（格子面 0 0 2）が電気二重層の形成される電解液との界面として機能するため、窒素ガス吸着法により求められる比表面積が  $300\text{ m}^2/\text{g}$  以下と小さくても、高い静電容量と高いエネルギー密度とを有する。

#### 【0034】

そして、本発明の電気二重層キャパシタにおいて炭素電極に形成される電気二重層は、該電気二重層となる電解液との界面が上記の微結晶炭素の一つ一つの炭素層面（格子面 0 0 2）であるという点で、窒素ガス吸着法により求められる比表面積の大きな細孔構造を有する活性炭を構成材料とした従来の炭素電極に形成される電気二重層とは異なるものである。

#### 【0035】

すなわち、本発明の電気二重層キャパシタにおいて、本発明の原料組成物を用いて製造された炭素材料を用いた炭素電極は、従来の活性炭を用いた炭素電極と異なり細孔を有していないために、電気二重層キャパシタを構成した当初は上記の各炭素層面には電気二重層が実質的に形成されていないが、初期充電時に所定の閾値を越える印加電圧を炭素電極にかけることにより、電解質イオンが溶媒を伴って各炭素層間内に侵入し、電解質イオンが侵入したすべての炭素層面において電気二重層が形成される。なお、本明細書において、上記の電解質イオンが溶媒を伴って各炭素層間内に侵入することを、「溶媒共挿入（solventco-intercalation）」ということにする。

#### 【0036】

そして、以後の履歴効果によりこの各炭素層間に形成された電気二重層として機能する界面は保持される。その結果、本発明の電気二重層キャパシタは高い静電容量と高いエネルギー密度とを有することになる。上記の溶媒共挿入により各炭素層間に形成される電気二重層について、その形成に関するメカニズムは、例えば、キャパシタ技術委員会 平成 12 年第 3 回研究会 講演予稿集（最上ら）に

記載されている。

#### 【0037】

また、本発明において、「窒素ガス吸着法により求められる比表面積」は、CARLO ERBA社製「ソープティー 1750」を用いて測定した。

#### 【0038】

ここで、本発明の電気二重層キャパシタにおいて、炭素材料の窒素ガス吸着法により求められる比表面積が  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  を超えると、従来に比べて十分な電気二重層キャパシタ性能を得ることができない。なお、上記と同様の観点から、炭素材料の窒素ガス吸着法により求められる比表面積は  $30 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$  であることがより好ましい。

#### 【0039】

また、本発明の電気二重層キャパシタにおいて、炭素材料の微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  が  $0.360 \text{ nm}$  未満であると、十分な電気二重層キャパシタ性能を得ることができない。一方、炭素材料の微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  が  $0.380 \text{ nm}$  を超えると、十分な電気二重層キャパシタ性能を得ることができない。

#### 【0040】

また、本発明は、黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含有する炭素材料を主成分とする炭素電極を用いたアノード及びカソードを有しており、アノードとカソードとが電解液を介して配置された電気二重層キャパシタの製造方法であって、

黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含有する原料炭を炭素材料の出発原料として準備する原料炭準備工程と、

原料炭を不活性ガス雰囲気下、 $600 \sim 900^\circ\text{C}$  の温度で加熱し、その後  $100^\circ\text{C}$  以下に冷却することにより炭素材料の原料組成物を得る熱処理工程と、

炭素材料の原料組成物を賦活処理することにより炭素原料を得る賦活処理工程と、

を有しており、

原料炭準備工程において使用する原料炭は、X線回折法により求められる微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  が  $0.34 \sim 0.35 \text{ nm}$  であり、格子面  $002$  に対応



する X 線回折ピークの積分強度が黒鉛の 1 0 % 以上であり、かつ、不活性ガス雰囲気下、2 8 0 0 °C の温度で加熱した場合の加熱後に得られる炭中の微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  が 0. 3 3 7 nm 以下となるとともに、該微結晶炭素の結晶子の大きさ  $L_{a110}$  が 8 0 nm 以上となること、

を特徴とする電気二重層キャパシタの製造方法を提供する。

#### 【0 0 4 1】

上記のように、前述した本発明の電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物の製造方法に基づいて原料組成物を製造し、更に得られた原料組成物に賦活処理を行い炭素材料を製造し、この炭素材料を炭素電極の構成材料とすることにより、高い静電容量とエネルギー密度を有する電気二重層キャパシタを容易かつ確実に構成することができる。

#### 【0 0 4 2】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

#### 【0 0 4 3】

本発明の電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物は、先に述べたように ASTM D-409-71 規定の粉碎強度指数 H G I が 5 0 以上であり、X 線回折法により求められる微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  が 0. 3 4 3 nm 以下であり、かつ、X 線回折法により求められる微結晶炭素の結晶子の大きさ  $L_{c002}$  が 3. 0 nm 以下であること、を特徴とするものを特徴とするものである。

#### 【0 0 4 4】

上記の各条件を同時に満たす規定された構造と物性を有する本発明の原料組成物によれば、窒素ガス吸着法により求められる比表面積の条件 ( $3 0 0 \text{ m}^2/\text{g}$  以下) と、微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  の条件 (0. 3 6 0 ~ 0. 3 8 0 nm) を同時に満たす炭素材料を容易かつ確実に再現性よく製造することができる。そしてこの炭素材料を炭素電極の構成材料として用いることにより、電気二重層キャパシタの静電容量及びエネルギー密度を十分に向上させることができる。

#### 【0 0 4 5】

ここで、本発明の原料組成物の内部には微細クラックが形成されており、水銀

圧入法により微細クラックを細孔と仮定してその細孔径と細孔容積を求めた場合に、細孔径  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  に相当する大きさを有する微細クラックの細孔容積が  $0.15 \sim 0.40 \text{ mL/g}$  となることが好ましい。

#### 【0046】

上記の条件を満たす微細クラックは、原料組成物を賦活処理した後に得られる炭素材料にも同様の条件で保持させておくことが可能である。電気二重層キャパシタを構成した場合に、このように微細クラックが原料組成物を賦活処理した後の炭素材料にも形成されていれば、微細クラックが溶媒和した電解質イオンの導入孔の役割を果たすため、電圧印加時に電解質イオンの溶媒共挿入が起こる際に、溶媒和した電解質イオンが炭素材料の微結晶炭素の層間により均一かつよりスムーズに侵入できるようになる。

#### 【0047】

ここで、本発明の電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物において、細孔径  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  に相当する大きさを有する微細クラックの細孔容積が  $0.15 \text{ mL/g}$  未満となると、微細クラックが溶媒共挿入時の導入口としての働きを十分に担うことが困難となり、静電容量を十分に増加させることが困難になるおそれがある。一方、細孔径  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  に相当する大きさを有する微細クラックの細孔容積が  $0.40 \text{ mL/g}$  を超えると、原料組成物中に微細クラックが過剰に存在することになり、原料組成物の嵩密度が低下してしまい、その結果原料組成物から得られる炭素材料の単位容積（体積）当たりの静電容量が低下してしまうおそれがある。

#### 【0048】

図1に、本発明の電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物の一例（後述の実施例1に示す原料組成物）を示すSEM（走査電子顕微鏡）写真を示す。なお、図1に示した原料組成物10に対するSEMの観察条件は、一次電子ビームの出力： $5 \text{ keV}$ 、倍率： $1000$ 倍（SEM写真中のミクロンバーの長さは  $10 \mu\text{m}$  を示す）とした。また、SEMの観察に際して、試料のコーティング等の前処理は行わなかった。

#### 【0049】

図1に示すように、原料組成物10には、細孔径約 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ に相当する大きさを有する微細クラックが多数形成されていることがわかる。この原料組成物10の細孔径 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ に相当する大きさを有する微細クラックの細孔容積は $0.16 \text{ mL/g}$ であった。また、図1に示した原料組成物10について、ASTM D-409-71規定の粉砕強度指数HGIは75であり、X線回折法により求められる微結晶炭素の層間距離 $d_{002}$ は $0.3407 \text{ nm}$ であり、X線回折法により求められる微結晶炭素の結晶子の大きさ $L_{c002}$ は $2.2 \text{ nm}$ であった。

#### 【0050】

次に、本発明の電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物の製造方法の好適な実施形態について説明する。

#### 【0051】

本発明の電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物の製造方法は、先に述べたように、黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含む原料炭を出発原料として準備する原料炭準備工程と、原料炭を不活性ガス雰囲気下、 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ の温度で加熱し、その後 $100^\circ\text{C}$ 以下に冷却する熱処理工程とを有する。

#### 【0052】

原料炭準備工程においては、原料炭として、微結晶炭素の層間距離 $d_{002}$ が $0.34 \sim 0.35 \text{ nm}$ であり、格子面002に対応するX線回折ピークの積分強度が黒鉛の10%以上であり、かつ、不活性ガス雰囲気下、 $2800^\circ\text{C}$ の温度で加熱した場合の加熱後に得られる炭中の微結晶炭素の層間距離 $d_{002}$ が $0.337 \text{ nm}$ 以下となるとともに、該微結晶炭素の結晶子の大きさ $L_{a110}$ が $80 \text{ nm}$ 以上となるものを準備する。

#### 【0053】

また、本発明において、上記の条件を満たす原料炭は、例えば、硫黄や金属等の不純物を含まず、かつ、適度な芳香族性を有する重質炭化水素を適切な条件でコーキングすることによって得ることができる。例えば、石油コークス、不融化処理したピッチ等があげられる。

#### 【0054】

なお、「適度な芳香族性を有する重質炭化水素」は、例えば、石油系重質油の

流動接触分解装置のボトム油や減圧蒸留装置の残さ油、芳香族化合物のタールのようなものが挙げられる。例えば、原料炭の石油コークスはこのような重質炭化水素を用い、ディレードコーカーで加圧下、熱処理することで得られる。

#### 【0055】

そして、このような重質炭化水素は易黒鉛化性を有しており、コーキング過程において、熱分解反応により生成した縮合多環芳香族が積層して黒鉛類似の微結晶炭素を含有する原料炭となる。そのため、前述のようにこのような重質炭化水素から得られる原料炭も高い易黒鉛化性を有している。そのため、上記の条件を満たす原料炭を出発原料として用い、次いで、熱処理工程において原料炭の加熱と冷却を行うことにより、本発明の電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物を容易かつ確実に調製することができる。

#### 【0056】

原料炭を熱処理工程においては、先ず、不活性ガス雰囲気下において原料炭を  $600 \sim 900^{\circ}\text{C}$  に加熱する。この加熱条件のもとでは、原料炭の内部からの揮発成分の脱離が進行するとともに微結晶炭素の再配列が進行する。そのため、得られる原料組成物中の微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  が徐々に小さくなって最小値（例えば、 $0.340 \sim 0.343 \text{ nm}$ ）となる。この微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  は、より具体的には、熱処理工程における加熱温度を  $750^{\circ}\text{C}$  とした場合に最小値（約  $0.34 \text{ nm}$ ）となる。

#### 【0057】

更に、この熱処理工程における加熱条件のもとでは、原料炭中に含まれる微結晶炭素は大きく成長するには至らない。その一方で、原料炭中の微結晶となっていない炭素からなる部分は加熱により再配列し新たに微結晶炭素となる。そのため、得られる原料組成物中の微結晶炭素の結晶子の大きさ  $L_{c002}$  は、全体として小さくなり最小値（例えば、 $1.5 \sim 3.0 \text{ nm}$ ）となる。この原料組成物中の微結晶炭素の結晶子の大きさ  $L_{c002}$  は、より具体的には、熱処理工程における加熱温度を  $750^{\circ}\text{C}$  とした場合に最小値（約  $1.5 \text{ nm}$ ）となる。

#### 【0058】

その結果、層間距離  $d_{002}$  が  $0.343 \text{ nm}$  以下と小さく、結晶子の大きさ  $L$

$c_{002}$ も  $3.0\text{ nm}$ 以下と小さい原料組成物を得ることができる。すなわち、単位容積に占める微結晶炭素の炭素層面の数が多い原料組成物を得ることができる。

#### 【0059】

また、原料炭は、熱処理工程において  $600\sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱されることで、ASTMD-409-71規定の粉砕強度指数 HGI が  $50$ 以上と弱くなる。そして、この温度条件での加熱とそれに続く  $100^{\circ}\text{C}$ 以下の温度へ冷却する過程で原料炭には熱的衝撃が与えられ、先に述べた水銀圧入法を用いて測定されるデータに基づく条件を満たす微細クラックが容易に生成し易くなる。

#### 【0060】

ここで、本発明の電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物の製造方法においては、熱処理工程後に得られる原料組成物について、ASTMD-409-71規定の粉砕強度指数 HGI が  $50$ 以上となり、微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$ が  $0.343\text{ nm}$ 以下となり、かつ、微結晶炭素の結晶子の大きさ  $L_{c_{002}}$ が  $3.0\text{ nm}$ 以下となるように調節することが好ましい。

#### 【0061】

熱処理工程後に得られる原料組成物を上記の条件を満たすように製造するためには、熱処理工程において  $600\sim 900^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱し、その後  $100^{\circ}\text{C}$ 以下に冷却することが必須となる。

#### 【0062】

例えば、図1に示した原料組成物は以下の手順と条件のもとで製造することができる。すなわち、まず、原料炭準備工程において、原料炭としてX線回折法により求められる微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$ が  $0.3426\text{ nm}$ であり、格子面  $002$ に対応するX線回折ピークの積分強度が黒鉛の  $15\%$ であり、かつ、不活性ガス雰囲気下、 $2800^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱した場合の加熱後に得られる炭中の微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$ が  $0.3361\text{ nm}$ となるとともに該微結晶炭素の結晶子の大きさ  $L_{a_{110}}$ が  $1.5\text{ nm}$ 以上となる特性を有するものを用いた。なお、この原料炭は、石油系重質油の流動接触分解装置のボトム油や減圧蒸留装置の残さ油を原料油とするディレードコーカーより製造された石油コークスを用いた

。

## 【0063】

次に、熱処理工程において、例えば、原料炭 500 g を、不活性ガス雰囲気下、750℃の温度で4時間加熱し、その後40℃に冷却することにより原料組成物を得ることができる。

## 【0064】

次に、本発明の電気二重層キャパシタの好適な実施形態について説明する。

## 【0065】

本発明の電気二重層キャパシタは、先に述べたように、炭素電極を用いたアノード及びカソードを有しており、アノードとカソードとが電解液を介して配置された構成を有する。そして、炭素電極の構成材料となる炭素材料は前述の本発明の原料組成物を賦活処理することにより得られる材料であり、この炭素材料の窒素ガス吸着法により求められる比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、かつ、その微結晶炭素の層間距離 $d_{002}$ が $0.360\sim 0.380\text{ nm}$ である。

## 【0066】

上記の本発明の電気二重層キャパシタは、その炭素電極の構成材料である炭素材料に含まれる黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素の一つ一つの炭素層面（格子面002）が電気二重層の形成される電解液との界面として機能するため、窒素ガス吸着法により求められる比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下と小さくても、高い静電容量と高いエネルギー密度とを有する。

## 【0067】

ここで、本発明の電気二重層キャパシタにおいては、炭素材料の内部には微細クラックが形成されており、水銀圧入法により炭素材料の微細クラックを細孔と仮定してその細孔径と細孔容積を求めた場合に、細孔径 $0.1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ に相当する大きさを有する炭素材料の微細クラックの細孔容積が $0.15\sim 0.40\text{ mL/g}$ となることが好ましい。

## 【0068】

この微細クラックが導入孔の役割を果たすことにより、電圧印加時に電解質イオンの溶媒共挿入が起こる際に、溶媒和した電解質イオンが炭素材料の微結晶炭素

の層間により均一かつよりスムーズに侵入できるようになる。

#### 【0 0 6 9】

細孔径 0. 1 ~ 1 0  $\mu$  m に相当する大きさを有する炭素材料の微細クラックの細孔容積が 0. 1 5 m L / g 未満となると、微細クラックが溶媒共挿入時の導入口としての働きを十分に担うことが困難となり、静電容量を十分に増加させることが困難になるおそれがある。一方、細孔径 0. 1 ~ 1 0  $\mu$  m に相当する大きさを有する炭素材料の微細クラックの細孔容積が 0. 4 0 m L / g を超えると、原料組成物中に微細クラックが過剰に存在することになり、原料組成物の嵩密度が低下してしまい、その結果原料組成物から得られる炭素材料の単位容積（体積）当たりの静電容量が低下してしまうおそれがある。

#### 【0 0 7 0】

また、本発明の電気二重層キャパシタに用いる電解液は特に限定されず、公知の電気二重層キャパシタに用いられている電解液を使用することができる。ただし、水系のものは電気化学的に分解電圧が低いことにより、キャパシタの耐用電圧が低く制限されるので、有機溶媒系（非水系）電解液であることが好ましい。電解液の種類は特に限定されないが、一般的には溶質の溶解度、解離度、液の粘性を考慮して選択され、高導電率でかつ高電位窓（分解開始電圧が高い）の電解液であることが望ましい。例えば、代表的な例としては、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレイトのような 4 級アンモニウム塩を、プロピレンカーボネイト、ジエチレンカーボネイト、アセトニトリルなどの有機溶媒に溶解したものが使用される。なお、この場合、混入水分を厳重に管理する必要がある。

#### 【0 0 7 1】

更に、本発明の電気二重層キャパシタに用いる炭素電極は、本発明の原料組成物を賦活処理することにより得られる炭素材料を構成材料の主成分としているものであれば、その他の条件（バインダー等の炭素材料以外の構成材料の種類とその含有量、集電体等の電極の構成要素、電極の形状等）は特に限定されるものではない。

#### 【0 0 7 2】

次に、電気二重層キャパシタの製造方法について説明する。先に述べたように



、本発明の電気二重層キャパシタの製造方法は、黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含有する原料炭を炭素材料の出発原料として準備する原料炭準備工程と、原料炭を不活性ガス雰囲気下、600～900℃の温度で加熱し、その後100℃以下に冷却することにより炭素材料の原料組成物を得る熱処理工程と、炭素材料の原料組成物を賦活処理することにより炭素原料を得る賦活処理工程とを有する。

#### 【0073】

そして、原料炭準備工程においては、前述の本発明の本発明の電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物の製造方法における原料炭準備工程において説明した条件と同様の条件を満たす原料炭を準備する。

#### 【0074】

また、熱処理工程においては、前述の本発明の本発明の電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物の製造方法における熱処理工程において説明した条件と同様の条件のもとで原料炭を熱処理し原料組成物を得る。

#### 【0075】

更に、賦活工程における賦活反応の反応条件は特に限定されず、通常の活性炭の製造で行われる公知の賦活反応と同様の反応条件のもとで賦活反応を行うことができる。例えば、賦活工程における賦活反応は、通常の活性炭の製造で行われる苛性アルカリを原料組成物に混合し、800℃以上の高温に加熱することで行うことができる。

#### 【0076】

例えば、まず、原料組成物を質量比で2倍程度の苛性アルカリと混合して、再度、不活性ガス雰囲気下（例えば、窒素ガス雰囲気下）で、800℃程度で、4時間加熱することで、苛性アルカリによる処理を行う。次に、苛性アルカリによる処理後に得られる炭素材料中に残存する苛性アルカリを蒸留水で除去する。次に、炭素材料を乾燥させて蒸留水を除去して電気二重層キャパシタ用炭素材料を得る。

#### 【0077】

このとき、本発明の原料組成物は先に述べたように従来使用されている活性炭



とは異なる構造を有しているので、その賦活反応は通常の活性炭の賦活反応とは異なる反応が進行する。すなわち、本発明の原料組成物は、微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  が  $0.343 \text{ nm}$  以下と小さくかつその結晶子の大きさ  $L_{c002}$  が  $3.0 \text{ nm}$  以下と小さいので、例えば、水酸化カリウムにより直接アルカリ賦活した場合には、水酸化カリウムのカリウムイオンの微結晶炭素の層間への侵入が抑制され十分に侵入できないので、層間を大きく押し広げることができなくなり、賦活後に得られる炭素材料の微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  は、電気二重層キャパシタの炭素電極として使用する際に、初期電圧印加によって電解質イオンが微結晶炭素の層間に溶媒共挿入するのに最適な  $0.360 \sim 0.380 \text{ nm}$  となり、その比表面積は  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  以下と従来の活性炭よりも小さくなる。

#### 【0078】

一方、本発明の原料組成物でなく本明細書に記載の原料炭のように微結晶炭素の層間距離が大きくかつ微結晶炭素の結晶子が大きい材料を、例えば、水酸化カリウムにより直接アルカリ賦活した場合には、水酸化カリウムのカリウムイオンが微結晶炭素の層間に十分に侵入し、層間を大きく押し広げるため層間が細孔に変化してしまい、賦活後には  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の大きな表面積を持つ従来の活性炭が得られることになる。

#### 【0079】

上記のように、前述した本発明の電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物の製造方法に基づいて原料組成物を製造し、更に得られた原料組成物に賦活処理を行い炭素材料を製造し、この炭素材料を炭素電極の構成材料とすることにより、高い静電容量とエネルギー密度を有する電気二重層キャパシタを容易かつ確実に構成することができる。

#### 【0080】

ここで、前述の本発明の電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物の製造方法と同様に本発明の電気二重層キャパシタの製造方法においても、熱処理工程後に得られる原料組成物について、ASTM D-409-71 規定の粉砕強度指数  $HGI$  が 50 以上となり、微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  が  $0.343 \text{ nm}$  以下となり、かつ、微結晶炭素の結晶子の大きさ  $L_{c002}$  が  $3.0 \text{ nm}$  以下となるように調節する

ことが好ましい。

#### 【0081】

また、本発明の電気二重層キャパシタの製造方法においては、賦活処理工程後に得られる炭素材料の窒素ガス吸着法により求められる比表面積が  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であり、かつ、炭素材料の微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  が  $0.360 \sim 0.380 \text{ nm}$  であることが好ましい。このような炭素材料は、上記の原料炭準備工程と熱処理工程に基づいて原料組成物を製造することにより得ることができる。

#### 【0082】

更に、本発明の電気二重層キャパシタの製造方法においては、賦活処理工程後に得られる炭素材料の内部には微細クラックが形成されており、水銀圧入法により炭素材料の微細クラックを細孔と仮定してその細孔径と細孔容積を求めた場合に、細孔径  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  に相当する大きさを有する炭素材料の微細クラックの細孔容積が  $0.15 \sim 0.40 \text{ mL/g}$  となることが好ましい。

#### 【0083】

このような炭素材料は、炭素材料の微結晶炭素の層間における電解質イオンの溶媒共挿入をより円滑に進行させることができるので、優れた静電容量を有する電気二重層をより容易かつ確実に形成することができる。そして、このような炭素材料を上記の条件を満たすように製造するためには、熱処理工程において  $600 \sim 900^\circ\text{C}$  の温度で加熱し、その後  $100^\circ\text{C}$  以下に冷却することが必須である。

#### 【0084】

また、上記の炭素材料を用いた炭素電極の製造方法は特に限定されず、例えば、従来の活性炭を用いた場合と同様の方法により作製することができる。例えば、シート状の電極を作製する場合には、炭素材料を  $5 \sim 100 \mu\text{m}$  程度に粉碎し粒度を整えた後、例えば炭素粉末に導電性を付与するための導電性補助剤（カーボン・ブラック等）と、例えば結着剤（ポリテトラフルオロエチレン、以下、PTFEという）とを添加して混練し、混練物を圧延伸してシート状に成形して製造する。ここで、導電性補助剤としては、カーボン・ブラックの他、粉末グラフ

ァイトなどを用いることができ、また、結着剤としては、P T F E の他、P V D F、P E、P P などを使用することができる。この際、非多孔性炭素と導電性補助剤（カーボン・ブラック）と結着剤（P T F E）との配合比は、例えば、10～1：0.5～10：0.5～0.25 程度である。

#### 【0085】

また、炭素電極を形成するには、炭素材料を粉砕した微粒子とカーボンブラックとが均等に分布し、ほぼ同一強度でP T F E 繊維でからめられる必要があり、混練を充分に行い、一般に繰返し圧延伸を縦横に行うことが必要である。得られた炭素電極の密度は、炭素電極の乾燥状態における質量を炭素電極の見かけの体積で除した密度として表した場合、0.8～1.2 g/m<sup>3</sup>であることが好ましい。

#### 【0086】

##### 【実施例】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0087】

##### （実施例1）

##### （1）原料炭（原料炭準備工程）

原料炭としては、石油系重質油の流動接触分解装置のボトム油や減圧蒸留装置の残さ油を原料油とするディレードコーカーにより製造されたR a w コークスを用いた。

#### 【0088】

この原料炭は黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含んでおり、X線回折測定による微結晶炭素の格子面002に対応する層の層間距離 $d_{002}$ は0.3426 nmであり、格子面002に対応するX線回折ピークの積分強度は黒鉛の15%であった。

#### 【0089】

また、この原料炭を、A r ガス中、2800℃の温度で加熱した場合、加熱後に得られた炭中に含まれる微結晶炭素の格子面002に対応する層の層間距離 $d$

002は0.3361 nmであり、該微結晶炭素の結晶子の大きさ $L_{a110}$ は100 nmであった。

#### 【0090】

##### (2) 原料組成物 (熱処理工程)

上記の原料炭を、乾燥機内において120℃で4時間乾燥した後、容器に入れ、窒素ガス気流中で、750℃、4時間加熱し、その後、40℃まで冷却することにより原料組成物を得た。

#### 【0091】

この原料組成物は黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含んでおり、X線回折測定による微結晶炭素の格子面002に対応する層の層間距離 $d_{002}$ は0.3407 nmであり、微結晶炭素の結晶子の大きさ $L_{c002}$ は2.2 nmであった。また、この原料組成物のASTMD-409-71規定の粉砕強度指数HGIは75であった。

#### 【0092】

更に、この原料組成物をSEMで観察したところ、図1に示した原料組成物10と同様の微細クラックが多数存在していた。そこで、水銀ポロシメーター (CARLO ERBA社製、ポロシメータ2000型) を使用し、水銀圧入法によりこの微細クラックを細孔と仮定し、その細孔径と細孔容積を求めた。この場合、細孔径0.1~10  $\mu\text{m}$ に相当する大きさを有する微細クラックの細孔容積は0.16 mL/gであった。

#### 【0093】

##### (3) 原料組成物の賦活処理 (賦活処理工程)

粉砕機を用いて上記の原料組成物を粉砕し、JIS標準篩で粒径が110  $\mu\text{m}$ 以下の粉末とした。そして、高純度アルミナ坩堝を用いて、原料組成物の粉末10質量部に対して微粒子状の水酸化カリウム20質量部を加え、両者をよく混合し、窒素ガス気流中で800℃、4時間の賦活処理を行った。

#### 【0094】

賦活処理後に得られる炭素材料を放置して冷却し、その後、坩堝ごとビーカー内に入れて多量の水で坩堝内の物質を洗い出し、ビーカー内に炭素材が強アルカ

り水に懸濁した液を得た。

#### 【0095】

次に、ガラスフィルター(ADVANTEC社製、商品名；「GA-100」、厚さ； $1\mu\text{m}$ )を使用して上記の懸濁液を減圧濾過し、濾過後にろ紙上に残った炭素材料をろ紙ごとビーカーに回収し、熱風乾燥させて炭素材料をろ紙より回収した。

#### 【0096】

次に、回収した炭素材料 $10\text{g}$ をステンレスカラム(内径； $40\text{mm}$ 、長さ； $25\text{cm}$ )に充填した。次に、ステンレスカラム内の温度を $150^{\circ}\text{C}$ に保持しながら蒸留水をステンレスカラム内に送ることにより水蒸気洗浄を行った。なお、この水蒸気洗浄はステンレスカラムから排出される水のpHが $7.0$ になるまで行った。その後、加熱真空乾燥機を用いて $200^{\circ}\text{C}$ 、 $0.1\text{Torr}$ ( $10\text{Pa}$ )、 $4$ 時間乾燥させることにより、電気二重層キャパシタ用炭素材料を得た。

#### 【0097】

この炭素材料は、黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含んでおり、X線回折測定による微結晶炭素の格子面 $002$ に対応する層の層間距離 $d_{002}$ は $0.3629\text{nm}$ であり、窒素ガス吸着法(BET法)により求められる比表面積は $200\text{m}^2/\text{g}$ であった。

#### 【0098】

更に、この原料組成物をSEMで観察したところ、微細クラックが多数存在しており、前述の水銀ポロシメーターを使用し、水銀圧入法によりこの微細クラックを細孔と仮定し、その細孔径と細孔容積を求めた。この場合、細孔径 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ に相当する大きさを有する微細クラックの細孔容積は $0.21\text{mL/g}$ であった。

#### 【0099】

##### (4) 炭素電極の作製

上記の炭素材料と、カーボンブラック(導電性補助材)と、PTFE(バインダー)とを、これらの質量比が炭素材料：カーボンブラック：PTFE= $100:10:5$ となるように混合／混練し、続いてホットローラで圧延して厚さ $0.$

5 mmのシートを作製した。次に、このシートから直径20 mmの円盤を複数切り抜いた。次に、これらの円盤を250℃、5～10 Torr (3～10 Pa) に減圧した真空デシゲータ中に配置して、4時間乾燥させることにより円盤状の炭素電極(分極性電極)を得た。

### 【0100】

#### (5) 電気二重層キャパシタの作製

上記の炭素電極(分極性電極)を2つ用意し、露点を85℃以下とした十分にドライなグローブボックス内において、2つの炭素電極のそれぞれにアルミ箔を集電体として取り付け、一方をアノードとし他方をカソードとした。そして、グローブボックス内において、ガラス繊維セパレータ(ADVANTEC社製、商品名;「GA-100」、厚さ;100 μm)を用いて、アノードとカソードとをガラス繊維セパレータを介して対向配置させた構成を有する電気二重層キャパシタの本体を作製した。

### 【0101】

一方、プロピレンカーボネートを溶媒としてこれにテトラエチルアンモニウム・テトラフルオロボレートをその濃度が1mol/Lとなるように溶解させた電解液を調製した。

### 【0102】

次に上記の電気二重層キャパシタ本体をアルミニウム製気密容器に入れ、上記の電解液をアノードとカソードの両方に真空含浸させた。そして、電解液をアノードとカソードの両方に真空含浸させた後の電気二重層キャパシタ本体をラミネートポリ袋に真空パックすることにより、電気二重層キャパシタを作製した。なお、アルミニウム製気密容器は、ふたの部分にOリングが備えられた構成を有しており、十分な気密状態を保持できるものを使用した。

### 【0103】

#### (実施例2)

##### (1) 原料炭(原料炭準備工程)

原料炭としては、石油系重質油の流動接触分解装置のボトム油を原料油とし、この原料油をオートクレーブ熱処理実験装置でコーキングすることにより製造さ

れた Raw コークスを用いた。

#### 【0104】

この原料炭は黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含んでおり、X線回折測定による微結晶炭素の格子面 002 に対応する層の層間距離  $d_{002}$  は 0.3475 nm であり、格子面 002 に対応する X 線回折ピークの積分強度は黒鉛の 12% であった。

#### 【0105】

また、この原料炭を、Ar ガス中、2800℃の温度で加熱した場合、加熱後に得られた炭中に含まれる微結晶炭素の格子面 002 に対応する層の層間距離  $d_{002}$  は 0.3363 nm であり、該微結晶炭素の結晶子の大きさ  $L_{a110}$  は 88 nm であった。

#### 【0106】

##### (2) 原料組成物 (熱処理工程)

上記の原料炭を実施例 1 のように 120℃で乾燥させることなく容器に入れ、窒素ガス気流中で、750℃、4 時間加熱し、その後、40℃まで冷却することにより原料組成物を得た。

#### 【0107】

この原料組成物は黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含んでおり、X線回折測定による微結晶炭素の格子面 002 に対応する層の層間距離  $d_{002}$  は 0.3420 nm であり、微結晶炭素の結晶子の大きさ  $L_{c002}$  は 2.6 nm であった。また、この原料組成物の ASTM D-409-71 規定の粉砕強度指数 HGI は 80 であった。

#### 【0108】

更に、この原料組成物を SEM で観察したところ、実施例 1 のときと同様の微細クラックが多数存在していた。そこで、水銀圧入法によりこの微細クラックを細孔と仮定し、その細孔径と細孔容積を求めた。この場合、細孔径 0.1~10  $\mu\text{m}$  に相当する大きさを有する微細クラックの細孔容積は 0.30 mL/g であった。

#### 【0109】

### (3) 原料組成物の賦活処理 (賦活処理工程)

実施例 1 と同様にして、上記の原料組成物から電気二重層キャパシタ用炭素材料を得た。

#### 【0110】

この炭素材料は、黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含んでおり、X線回折測定による微結晶炭素の格子面 002 に対応する層の層間距離  $d_{002}$  は  $0.3781\text{ nm}$  であり、窒素ガス吸着法により求められる比表面積は  $40\text{ m}^2/\text{g}$  であった。

#### 【0111】

更に、この原料組成物を SEM で観察したところ、微細クラックが多数存在していた。そこで、前述の水銀ポロシメーターを使用し、水銀圧入法によりこの微細クラックを細孔と仮定し、その細孔径と細孔容積を求めた。この場合、細孔径  $0.1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$  に相当する大きさを有する微細クラックの細孔容積は  $0.37\text{ mL/g}$  であった。

#### 【0112】

### (4) 炭素電極の作製

実施例 1 と同様にして上記の炭素材料から円盤状の炭素電極 (分極性電極) を作製した。

#### 【0113】

### (5) 電気二重層キャパシタの作製

実施例 1 と同様にして上記の炭素電極をアノード及びカソードとした電気二重層キャパシタを作製した。

#### 【0114】

### (比較例 1)

#### (1) 原料

前述の実施例 1 及び実施例 2 における原料炭のかわりにヤシがらを用いた。

#### 【0115】

このヤシがら炭は X線回折測定による微結晶炭素の格子面 002 に対応する X線回折ピークが観測されなかった。



**【0116】**

また、このヤシがらを、Arガス中、2800℃の温度で加熱した場合、加熱後に得られた炭について、X線回折測定による微結晶炭素の格子面002に対応するX線回折ピークは不明瞭であった。更に、その不明瞭なX線回折ピークから格子面002に対応する層の層間距離 $d_{002}$ を求めてみると0.40nm以上であった。そのため、微結晶炭素の結晶子の大きさ $L_{a110}$ も不明瞭であった。

**【0117】**

このことから、このヤシがらには、黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素はほとんど含有されていないと考えられる。

**【0118】****(2) ヤシがら炭**

上記のヤシがらを原料とし、このヤシがらを800℃程度の温度での通例の手法で炭化処理したヤシがら炭を前述の実施例1及び実施例2における原料組成物のかわりに用いた。

**【0119】**

このヤシがら炭はX線回折測定による微結晶炭素の格子面002に対応するX線回折ピークが不明瞭であった。更に、その不明瞭なX線回折ピークから格子面002に対応する層の層間距離 $d_{002}$ を求めてみると0.40nm以上であった。そのため、微結晶炭素の結晶子の大きさ $L_{a110}$ も不明瞭であった。

**【0120】**

このことから、このヤシがら炭には、黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素はほとんど含有されていないと考えられる。

**【0121】****(3) ヤシがら炭の賦活処理**

上記のヤシがら炭を非酸化性の不活性ガス雰囲気下、1200℃の条件のもとで水蒸気賦活処理し、電気二重層キャパシタ用炭素材料となる従来の活性炭を得た。

**【0122】**

この活性炭について、X線回折測定による微結晶炭素の格子面002に対応す

る層の層間距離  $d_{002}$  は  $0.40 \text{ nm}$  以上であり、窒素ガス吸着法により求められる比表面積は  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

### 【0123】

また、この原料組成物を SEM で観察したところ、実施例 1 及び実施例 2 の炭素材料において観測された微細クラックは存在しておらず、炭素材料にみられる細孔が多数形成されていた。そこで、水銀圧入法によりこの細孔に関してその細孔径と細孔容積を求めた。この場合、細孔径  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  に相当する大きさを有する細孔の細孔容積は  $0.45 \text{ mL/g}$  であった。

### 【0124】

#### (4) 炭素電極の作製

実施例 1 と同様にして上記の活性炭から円盤状の炭素電極（分極性電極）を作製した。

### 【0125】

#### (5) 電気二重層キャパシタの作製

実施例 1 と同様にして上記の炭素電極をアノード及びカソードとした電気二重層キャパシタを作製した。

### 【0126】

#### (比較例 2)

##### (1) 原料炭

原料炭として実施例 1 と同様の原料炭を用いた。

### 【0127】

##### (2) 原料組成物

上記の原料炭に対して実施例 1 において行った熱処理を行わず、原料炭を実施例 1 における原料組成物にかわるものとしてそのまま使用した。

### 【0128】

この原料炭は黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含んでおり、X 線回折測定による微結晶炭素の格子面  $002$  に対応する層の層間距離  $d_{002}$  は  $0.3426 \text{ nm}$  であり、微結晶炭素の結晶子の大きさ  $L_{c002}$  は  $3.5 \text{ nm}$  であった。また、この原料組成物の ASTM D-409-71 規定の粉砕強度指数 HGI は 45 であ

った。

#### 【0129】

更に、この原料組成物をSEMで観察したところ、実施例1のときと同様の微細クラックが存在していた。そこで、水銀圧入法によりこの微細クラックを細孔と仮定し、その細孔径と細孔容積を求めた。この場合、細孔径 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ に相当する大きさを有する微細クラックの細孔容積は $0.03 \text{ mL/g}$ であった。

#### 【0130】

##### (3) 原料炭の賦活処理

実施例1における「(3) 原料組成物の賦活処理」と同様にして、上記の原料炭から電気二重層キャパシタ用炭素材料を得た。

#### 【0131】

この炭素材料について、X線回折測定による微結晶炭素の格子面002に対応する層の層間距離 $d_{002}$ は $0.40 \text{ nm}$ 以上であり、窒素ガス吸着法により求められる比表面積は $2500 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

#### 【0132】

更に、この炭素材料をSEMで観察したところ、微細クラックが存在していた。そこで、水銀圧入法によりこの微細クラックを細孔と仮定し、その細孔径と細孔容積を求めた。この場合、細孔径 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ に相当する大きさを有する微細クラックの細孔容積は $0.55 \text{ mL/g}$ であった。

#### 【0133】

##### (4) 炭素電極の作製

実施例1と同様にして上記の炭素材料から円盤状の炭素電極（分極性電極）を作製した。

#### 【0134】

##### (5) 電気二重層キャパシタの作製

実施例1と同様にして上記の炭素電極をアノード及びカソードとした電気二重層キャパシタを作製した。

#### 【0135】

## (比較例 3)

## (1) 原料炭

原料炭として実施例 1 と同様の原料炭を用いた。

## 【0 1 3 6】

## (2) 原料組成物

上記の原料炭を、乾燥機内において 1 2 0 ℃で 4 時間乾燥した後、容器に入れ、窒素ガス気流中で、1 2 0 0 ℃、4 時間加熱し、その後、4 0 ℃まで冷却することにより原料組成物を得た。

## 【0 1 3 7】

この原料組成物は黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含んでおり、X線回折測定による微結晶炭素の格子面 0 0 2 に対応する層の層間距離  $d_{002}$  は 0. 3 4 8 8 nm であり、微結晶炭素の結晶子の大きさ  $L_{c002}$  は 4. 0 nm であった。また、この原料組成物の ASTM D-409-71 規定の粉砕強度指数 HGI は 3 0 であった。

## 【0 1 3 8】

更に、この原料組成物を SEM で観察したところ、図 1 に示した原料組成物 1 0 と同様の微細クラックが存在していた。そこで、水銀圧入法によりこの微細クラックを細孔と仮定し、その細孔径と細孔容積を求めた。この場合、細孔径 0. 1 ~ 1 0  $\mu$ m に相当する大きさを有する微細クラックの細孔容積は 0. 0 9 mL / g であった。

## 【0 1 3 9】

## (3) 原料組成物の賦活処理

実施例 1 と同様にして、上記の原料炭から電気二重層キャパシタ用炭素材料を得た。

## 【0 1 4 0】

この炭素材料について、X線回折測定による微結晶炭素の格子面 0 0 2 に対応する層の層間距離  $d_{002}$  は 0. 3 6 5 nm であり、窒素ガス吸着法により求められる比表面積は 2 0 m<sup>2</sup> / g であった。

## 【0 1 4 1】

更に、この炭素材料を S E M で観察したところ、微細クラックが存在していた。そこで、水銀圧入法によりこの微細クラックを細孔と仮定し、その細孔径と細孔容積を求めた。この場合、細孔径  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  に相当する大きさを有する微細クラックの細孔容積は  $0.11 \text{ mL/g}$  であった。

#### 【0 1 4 2】

##### (4) 炭素電極の作製

実施例 1 と同様にして上記の炭素材料から円盤状の炭素電極（分極性電極）を作製した。

#### 【0 1 4 3】

##### (5) 電気二重層キャパシタの作製

実施例 1 と同様にして上記の炭素電極をアノード及びカソードとした電気二重層キャパシタを作製した。

#### 【0 1 4 4】

##### (比較例 4)

##### (1) 電気二重層キャパシタ用炭素材料

市販の活性炭（呉羽化学社製、「呉羽化学 1 7 1 1」）を電気二重層キャパシタ用炭素材料として用いた。

#### 【0 1 4 5】

この炭素材料について、X 線回折測定による微結晶炭素の格子面  $002$  に対応する層の層間距離  $d_{002}$  は  $0.3709 \text{ nm}$  であり、窒素ガス吸着法により求められる比表面積は  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

#### 【0 1 4 6】

更に、この原料組成物を S E M で観察したところ、実施例 1 の炭素材料においてみられたような微細クラックは存在していなかった。そのため、水銀圧入法による微細クラックの細孔容積は測定不能であった。

#### 【0 1 4 7】

##### (2) 炭素電極の作製

実施例 1 と同様にして上記の炭素材料から円盤状の炭素電極（分極性電極）を作製した。

## 【0148】

## (3) 電気二重層キャパシタの作製

実施例 1 と同様にして上記の炭素電極をアノード及びカソードとした電気二重層キャパシタを作製した。

## 【0149】

## (比較例 5)

## (1) 原料炭

前述の実施例 1 及び実施例 2 における原料炭のかわりにフェノール樹脂を用いた。

## 【0150】

## (2) 原料組成物

上記のフェノール樹脂に対して実施例 1 において行った熱処理を行わず、原料炭を実施例 1 における原料組成物にかわるものとしてそのまま使用した。

## 【0151】

## (3) フェノール樹脂の賦活処理

実施例 1 における「(3) 原料組成物の賦活処理」と同様にして、上記のフェノール樹脂から電気二重層キャパシタ用炭素材料を得た。

## 【0152】

この炭素材料について、X線回折測定による微結晶炭素の格子面 002 に対応する層の層間距離  $d_{002}$  は 0.3685 nm であり、窒素ガス吸着法により求められる比表面積は  $1800 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

## 【0153】

更に、この原料組成物を SEM で観察したところ、実施例 1 の炭素材料においてみられたような微細クラックは存在していなかった。そのため、水銀圧入法による微細クラックの細孔容積は測定不能であった。

## 【0154】

## (4) 炭素電極の作製

実施例 1 と同様にして上記の炭素材料から円盤状の炭素電極（分極性電極）を作製した。

## 【0155】

## (5) 電気二重層キャパシタの作製

実施例1と同様にして上記の炭素電極をアノード及びカソードとした電気二重層キャパシタを作製した。

## 【0156】

## [電気二重層キャパシタの特性評価試験]

実施例1及び実施例2並びに比較例1～比較例5に示した電気二重層キャパシタの静電容量とエネルギー密度を測定した。

## 【0157】

充放電の測定は、充放電試験装置（パワーシステム社製、商品名；「Model-CDT5-4」）を使用した。まず、20mAの低電流充電を行い、電気二重層キャパシタに電荷が蓄積していくに従って電圧が上昇するのをモニタし、電位が3Vに達したのち、定電圧充電（緩和充電）に移行した。なお、このときのトータルの充電時間（つまり、充電時間＋緩和充電時間）は、セルの静電容量に依存する。そして、放電は10mAの定電流放電を行い終止電圧を0Vとした。そして一定の休止時間（約1分）後、再び充電を開始させ、これを10回繰り返した。

## 【0158】

静電容量は次のようにして求めた。すなわち、放電曲線（放電電圧－放電時間）から放電エネルギー（放電電圧×電流（＝10mA）の時間積分として合計放電エネルギー  $[W \cdot s]$  を求め、静電容量  $[F] = 2 \times \text{合計放電エネルギー} [W \cdot s] / (\text{放電開始電圧} [V])^2$  の関係式を用いて評価セルの静電容量を求め、この静電容量を両極（アノード、カソード）の体積で除した値を単位体積当たりの静電容量  $[F/mL]$  とした。

## 【0159】

エネルギー密度は次のようにして求めた。すなわち、エネルギー密度は、上記の合計放電エネルギー  $[W \cdot s]$  を、両極（アノード、カソード）の体積で除した値を、単位体積当たりのエネルギー密度  $[Ws/mL]$ （又はエネルギー密度  $[Wh/L]$ ）とした。

## 【0 1 6 0】

表 1 に、前述の各実施例と各比較例に示した各電気二重層キャパシタのエネルギー密度と静電容量とを示す。

## 【0 1 6 1】



【表1】

			実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
原料炭	X線回折特性	層間距離 $d_{002}$ nm	0.3426	0.3475	-	0.3426	0.3426	-	-
		積分強度比 $d_{002}$ %	15	12	-	15	15	-	-
	2800°Cで加熱後のX線回折特性	層間距離 $d_{002}$ nm	0.3361	0.3363	0.40以上	0.3361	0.3361	-	-
		結晶子の大きさ $L_{a110}$ nm	100	88	-	100	100	-	-
原料組成物	X線回折特性	層間距離 $d_{002}$ nm	0.3407	0.3420	0.40以上	0.3426	0.3488	-	-
		結晶子の大きさ $L_{c002}$ nm	2.2	2.6	-	3.5	4.0	-	-
	粉砕強度指数HGI		75	80	-	45	30	-	-
	細孔容積	水銀ポロシメーター mL/g	0.16	0.30	-	0.03	0.09	-	-
キャパシタ用炭素材料	X線回折特性	層間距離 $d_{002}$ nm	0.3629	0.3781	0.40以上	0.40以上	0.365	0.3709	0.3685
	比表面積	BET 窒素ガス $m^2/g$	200	40	1500	2500	20	2000	1800
	細孔容積	水銀ポロシメーター mL/g	0.21	0.37	0.45	0.55	0.11	-	-
	エネルギー密度	Wh/L	44	43	15	16	12.5	16.2	18.3
キャパシタ性能	静電容量	F/mL	35	34	15	16	10	16	18

【0162】

**【発明の効果】**

以上説明したように、本発明によれば、電気二重層キャパシタの静電容量及びエネルギー密度を確実に向上させることができる電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物及びその製造方法を提供することができる。また、この原料組成物を用いることにより、高い静電容量及びエネルギー密度を有する電気二重層キャパシタを及びその製造方法を提供することができる。

**【図面の簡単な説明】****【図 1】**

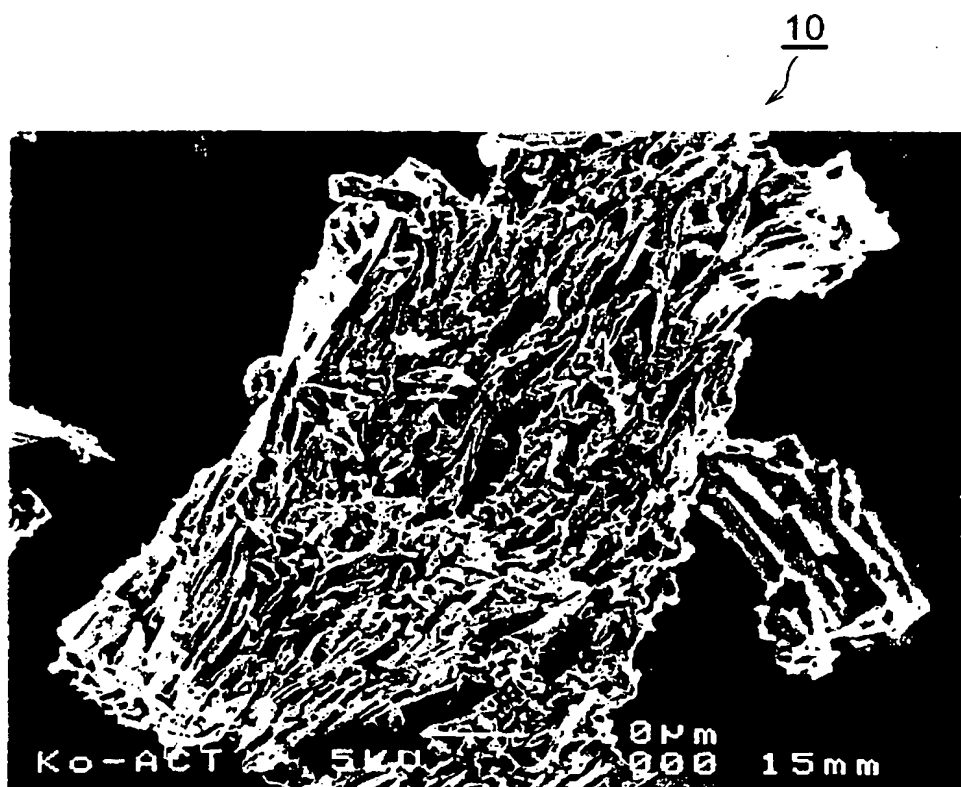
本発明の電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物の一例（実施例 1）の SEM 写真を示す図である。

**【符号の説明】**

1 0 …本発明の電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物（実施例 1）

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電気二重層キャパシタの静電容量及びエネルギー密度を確実に向上させることができる電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物及びその製造方法並びに高い静電容量及びエネルギー密度を有する電気二重層キャパシタ及びその製造方法の提供。

【解決手段】 黒鉛類似の層状結晶構造を有する微結晶炭素を含有しており、賦活処理を施されることにより電気二重層キャパシタ用炭素材料となる電気二重層キャパシタ用炭素材料の原料組成物 1 0 であって、ASTMD-409-71規定の粉碎強度指数 H G I が 5 0 以上であり、X線回折法により求められる微結晶炭素の層間距離  $d_{002}$  が 0. 3 4 3 nm 以下であり、かつ、X線回折法により求められる微結晶炭素の結晶子の大きさ  $L_{c002}$  が 3. 0 nm 以下であることを特徴とする。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 1 - 1 6 5 2 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 6 2 9 2 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 8 月 2 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 1 号

氏 名

興亜石油株式会社

特願 2 0 0 1 - 1 6 5 2 4 9

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 2 7 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都昭島市武蔵野 3 丁目 1 番 2 号

氏 名

日本電子株式会社

特願 2 0 0 1 - 1 6 5 2 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 4 4 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 4 月 2 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区西新橋 1 丁目 3 番 1 2 号

氏 名

日石三菱株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 2 年 6 月 2 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区西新橋 1 丁目 3 番 1 2 号

氏 名

新日本石油株式会社